

HDPE/Fe₃O₄纳米复合材料制备及力学性能研究

周 兴 刘亚青 孙友谊 王 燕

(中北大学山西省高分子复合材料工程技术研究中心,太原 030051)

摘要 以 FeCl₃ 为前驱体,与高密度聚乙烯(HDPE)及分散剂共混后通过挤出机原位热还原-氧化法制得 HDPE/Fe₃O₄ 纳米复合材料,对其结构进行了表征,研究了 FeCl₃ 用量、分散剂种类及用量对复合材料力学性能的影响。结果表明,复合材料中 Fe₃O₄ 的粒径达到纳米级,平均粒径为 26 nm; FeCl₃ 的最佳用量质量分数为 20%;以硬脂酸作分散剂时复合材料的综合力学性能较好。

关键词 高密度聚乙烯 Fe₃O₄ 纳米复合材料 原位热还原-氧化法

聚合物基磁性复合材料一般是指以塑料或橡胶为粘结剂与磁粉混合粘结加工而制成的磁性体^[1]。作为一种磁性功能材料,它广泛用于电子电气、仪表、通讯、玩具、文具、体育用品及日常生活中的诸多领域。但它的缺点是既硬且脆,加工性差,无法制成复杂、精细的形状,为了克服这些缺陷,将磁粉混合到塑料或橡胶中制成的新型高分子磁性材料就应运而生。国内现在工业上常用的磁粉有铁氧体、稀土类磁体和铝镍钴合金磁体 3 种^[2-4],国外聚合物基磁性复合材料的磁性添加物常为 Terfenol-D^[5-7](化学分子式通常为 Tb₃Dy_{1-x}Fe_{1-x},或者是与聚合物结合的 Tb₃Dy_{1-x}Fe_{1-x}),但是因资源、价格等关系,目前仍以铁氧体磁体用量最多。这些磁性添加物的缺点是日前多采用物理方法制备得到,因而很难得到纳米级分散的磁体,这样当掺杂于聚合物中的浓度达到一定值时,复合材料的力学强度将大大降低,影响其应用效果。为了解决这个问题,人们采用化学方法制备磁性粉末,并经表面修饰后再向聚合物中掺杂,但是,往往因纳米磁性粉末之间强的吸引力还是很难得到分散均匀的聚合物基磁性材料,且也不适合工业化。

针对这个问题,笔者以 FeCl₃ 粉末为前驱体,有机酸为分散剂,直接分散于高密度聚乙烯(HDPE)中,而后直接通过挤出机原位热分解 FeCl₃,在分散剂作用下形成纳米级 Fe₃O₄ 磁性粒子,从而均匀分散于 HDPE 中。

1 实验部分

1.1 主要原材料

HDPE: ML 57D075(JHC260),中国石油吉林石化有限公司;

FeCl₃: 分析纯,相对分子质量 162.21,符合沪 Q/HG157-65,上海精化科技研究所;

硬脂酸: 分析纯,天津天大化学试剂厂;

丙烯酸: 分析纯,天津天大化学试剂厂。

1.2 设备及仪器

高速混合机: GH10DY 型,北京塑料机械厂;

单螺杆挤出机: SJ-20 × 25 型,上海凤城机械厂;

注塑机: SZ-100/80 型,上海塑料机械厂;

X 射线衍射(XRD) 仪: D/Max-3C 型,日本理学公司;

傅立叶变换红外光谱(FTIR) 仪: FTIR-8400S 型,日本岛津公司;

电子万能试验机: CMT6104 型,深圳新三思材料检测有限公司;

摆锤式冲击试验机: XJU-22 型,承德试验机总厂。

1.3 试样制备

称取适量 FeCl₃ 固态粉末和分散剂,按一定比例加入到 HDPE 粒料中,再放入高速混合机中搅拌 20 min,使 FeCl₃ 均匀包覆在 HDPE 表面,完成 HDPE 的预处理。然后将混合后的原料在单螺杆挤出机上挤出造粒,最后在注塑机上注射成试样。

1.4 性能测试

缺口冲击强度按 GB/T 1843-1996 测试;

拉伸性能按 GB/T 1040-1992 测试。

2 结果与讨论

2.1 复合材料的结构表征

本制备聚合物基磁性复合材料方法的特点主要表现在以下几点:①以 FeCl₃ 为前驱体向聚合物中掺杂,这不仅为原位生成纳米磁性粒子提供了可能性,而且相对于直接掺杂纳米级磁性粉末更加容易均匀

分散;②加入了分散剂,这不仅能使前驱体 FeCl₃ 粉末更加均匀分散于聚合物基体中,而且还能保护形成的磁性铁氧体粒子,使之保持在纳米级,并能很好地稳定均匀分散于聚合物基体中。

图1为HDPE/Fe₃O₄复合材料的XRD谱图。由图1可以看出,复合材料在2θ为16.0°、21.5°和23.9°处出现较强的衍射峰,这与HDPE的XRD标准卡片一致。图1中还有很多较弱的衍射峰,放大后发现这些峰主要是属于Fe₃O₄、尖晶石结构的铁氧体和Fe₂O₃的晶体特征衍射峰,且峰明显展宽,说明生成的晶石结构的铁氧体为纳米粒子,图1中2θ为30.1°、36.2°、43.1°、53.1°和57.2°处的衍射峰分别对应着Fe₃O₄的220、311、400、422和511晶面。另外一些小的衍射峰是属于Fe₂O₃的,所占比率较少。根据Scherrer公式计算得分散相粒子的平均粒径为26 nm,证明已经达到纳米级。

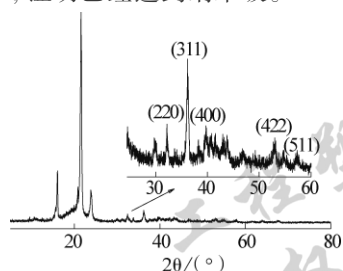
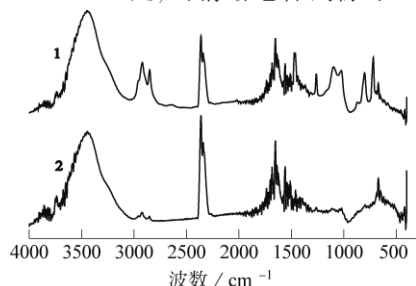


图1 HDPE/Fe₃O₄复合材料的XRD谱图

图2为纯HDPE及复合材料的FTIR谱图。图2中1700 cm⁻¹处的强吸收峰是硬脂酸的羧基形成的二聚体的伸缩振动特征峰,3300~3500 cm⁻¹之间较宽的特征峰是硬脂酸二聚体的羟基伸缩振动峰,1560 cm⁻¹处较强的吸收峰属于羧酸盐的不对称伸缩振动峰,这些证明了复合材料中混有硬脂酸铁粒子。比较纯HDPE与复合材料的FTIR谱图可以发现,复合材料在580 cm⁻¹处有明显的特征吸收峰,根据文献[8]这属于Fe₃O₄的红外特征吸收峰。放大500~700 cm⁻¹处,可清晰地看到除了580 cm⁻¹



1—纯HDPE; 2—HDPE/Fe₃O₄

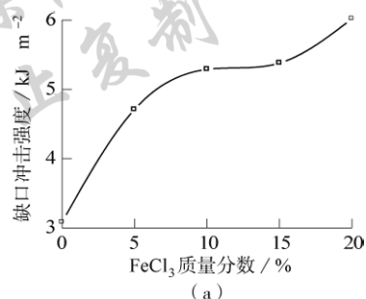
图2 纯HDPE及HDPE/Fe₃O₄复合材料的FTIR谱图

处外还有3个吸收峰,这是Fe₂O₃的特征吸收峰。同时在2926 cm⁻¹和2850 cm⁻¹处,复合材料的吸收峰明显偏弱,这说明亚甲基中的H原子被取代。

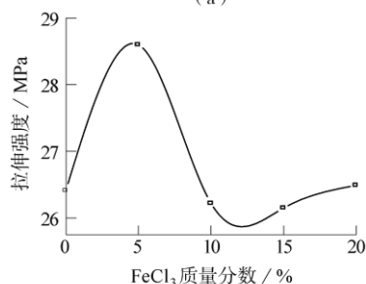
2.2 复合材料的力学性能研究

(1) FeCl₃用量对复合材料力学性能的影响

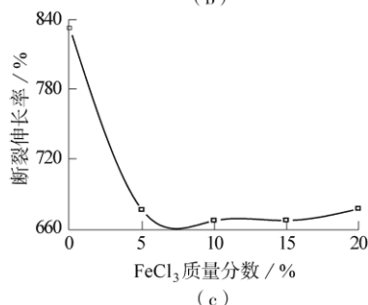
图3示出FeCl₃用量对复合材料力学性能的影响。从图3a可以看到,复合材料的缺口冲击强度随着FeCl₃用量的增加而提高,当FeCl₃的质量分数为20%时,复合材料的缺口冲击强度比纯HDPE提高了95.5%。这主要是由于分散剂的加入极大地改善了Fe粒子与HDPE两相间的界面粘接,同时部分Fe粒子取代HDPE中亚甲基上的H原子,并且热还原-氧化后生成的Fe₃O₄粒子在基体中成点阵分布,粒子与基体界面间无明显间隙,基体在冲击方向则存在一定的网状屈服,从而使得体系的冲击强度明显提高。



(a)



(b)



(c)

a—缺口冲击强度; b—拉伸强度; c—断裂伸长率

图3 FeCl₃用量对复合材料力学性能的影响

从图3b可以看出,当FeCl₃的质量分数为5%时拉伸强度达到最大,比纯HDPE提高了8.3%;当

FeCl_3 的质量分数超过 5% 后,随着用量的增加复合材料的拉伸强度逐渐下降;当 FeCl_3 的质量分数增加到 12.5% 后体系的拉伸强度又有所提高。拉伸强度提高的原因也是由于分散剂的加入改善了界面粘接作用。当 FeCl_3 的质量分数超过 5% 后,增强效果降低,主要是由于 FeCl_3 用量较大时在基体中比较难于均匀分散,热还原-氧化后生成的 Fe_3O_4 粒子均匀性较差。当 FeCl_3 质量分数超过极限值 12.5% 后, FeCl_3 在基体中的分散相对均匀,粒子比表面积增大,体系的拉伸强度又有所提高。

从图 3c 图可知,随着 FeCl_3 用量的增加,复合材料的断裂伸长率逐渐降低。这是因为随着 FeCl_3 用量的增加,交联程度提高,对分子链运动的限制增大,因而断裂伸长率会逐渐降低。但交联程度足够大时,其断裂伸长率已接近极限拉伸比,因而在曲线后部分降势变缓。

采用原位热还原-氧化法制备的 HDPE/ Fe_3O_4 纳米复合材料在力学性能上有很大改善主要是由于在分散剂的作用下,制备的 Fe_3O_4 粒子能均匀地分散在 HDPE 基体中。当基体受到外力作用时,粒子周围就会产生应力集中效应,引发基体树脂产生微裂纹,吸收能量;再者 Fe_3O_4 纳米粒子比表面积大,表面能高,与基体树脂的粘结强度高,在外力作用下,粒子易引发更多的微裂纹而不脱粘,从而吸收更多的能量;此外,在 HDPE/ Fe_3O_4 纳米复合材料的晶界区,由于扩散系数大且存在大量的短程快速扩散路径,受外界冲击时,粒子之间可以通过晶界区的快扩散产生相对滑移,使初发的微裂纹迅速弥合,从而提高材料的韧性,达到增韧目的。但当 FeCl_3 粒子的用量达到某一临界值时, Fe 粒子之间过于接近,在外力作用下 Fe 粒子引发的微裂纹易发展为宏观破坏而开裂,其增强增韧效果反而有所降低。

(2) 分散剂对复合材料力学性能的影响

本实验特别要注意 Fe 粒子在 HDPE 中的分散情况。在加工条件固定的情况下, Fe 粒子的分散程度与其比表面积、表面自由能、表面极性、HDPE 的表面极性和熔体粘度,以及二者间的化学作用等有关^[9]。为使无机粒子在聚合物基体中均匀分散,需要对其进行表面处理。

表面处理的方法很多,根据分散剂与无机纳米粒子之间是否存在化学反应可分为表面物理包覆和化学改性两种方法。本实验采用化学改性中的表面活性剂法进行处理,并比较了硬脂酸和丙烯酸两种

分散剂对复合材料力学性能的影响^[10-11]。

图 4 示出分散剂含量对复合材料缺口冲击强度的影响。从图 4a 可以发现,当硬脂酸含量较小时复合材料的缺口冲击强度大幅提高,在质量分数为 7.5% 时达到最大值 7.43 kJ/m^2 ,比未加分散剂时高出 141.2%。当质量分数超过 7.5% 后,冲击强度开始下降。从图 4b 可以看出,经丙烯酸处理后复合材料的缺口冲击强度最高达 4.6 kJ/m^2 ,当丙烯酸用量超过 6.2 mL 后,复合材料的缺口冲击强度开始下降。经硬脂酸处理的复合材料的缺口冲击强度明显比丙烯酸处理时高,这主要是硬脂酸的分散效果比丙烯酸好,粒子发生团聚的比率小,能更好地提高复合材料的韧性。

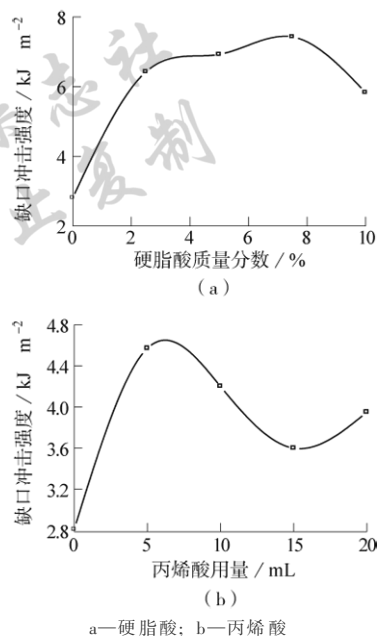


图 4 分散剂含量对复合材料缺口冲击强度的影响

通常纳米粒子加入到树脂中后会降低单位截面上基体树脂的受力面积,若纳米粒子与基体的界面粘接较差,则外力作用下极易发生界面脱粘,所以填充材料的拉伸强度常比纯树脂低。而本研究采用原位热还原-氧化法,加入的分散剂不仅能保护形成的磁性铁氧体粒子,使之保持在纳米级,而且能使其更好地稳定均匀分散在聚合物基体中。

图 5 示出分散剂含量对复合材料拉伸强度的影响。由图 5 可以看出,加入分散剂后对复合材料的拉伸强度都有了一定的改善。其中,以硬脂酸作分散剂时,复合材料的拉伸强度在硬脂酸质量分数为 7.5% 时出现峰值 (27.37 MPa),比未加分散剂时提高了 4.2%;以丙烯酸作分散剂时,复合材料的拉伸

强度在丙烯酸用量为 10 mL 时出现峰值 (27.63 MPa),比未加分散剂时提高了 5.2%。随着两种分散剂加入量的继续提高,复合材料的拉伸强度开始缓慢下降。从纳米粒子本身具有较大的表面活性来看,如果让大量处理剂在纳米 Fe 粒子表面形成单分子层的包覆,就会形成全部是处理剂与聚合物的接触,当处理剂过量时其分子间形成了尾尾连接的吸附层,在粒子表面形成液体桥架,反而不利于纳米粒子的分散,对纳米粒子来说完全是一种已有活性的“钝化”^[12],不能充分发挥纳米 Fe 粒子本身既有的优点。

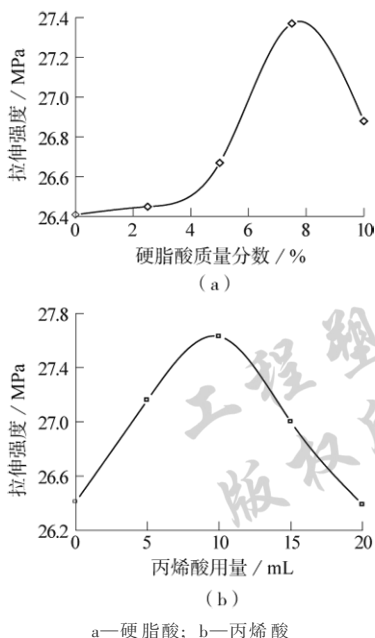


图5 分散剂含量对复合材料拉伸强度的影响

图6示出分散剂含量对复合材料断裂伸长率的影响。由图6可以看出,加入分散剂后复合材料的断裂伸长率相对未加分散剂时大多降低。这是因为用原位热还原-氧化法制备出的 Fe₃O₄ 作为无机分散相是不可变形的刚性体,阻碍了聚合物的链段运动。当加入分散剂后使得 Fe₃O₄ 在基体中的分散更均匀,阻碍链段运动程度的增加,表现为韧性下降,在宏观上则显示为其断裂伸长率降低。

3 结论

(1) XRD 和 FTIR 测试表明,用原位热还原-氧化法制备的 HDPE/Fe₃O₄ 纳米复合材料,Fe₃O₄ 粒子在 HDPE 基体中达到纳米级尺寸,平均粒径为 26 nm。

(2) FeCl₃ 含量对复合材料的力学性能有很明显的影响,最佳质量分数为 20%,此时复合材料的缺

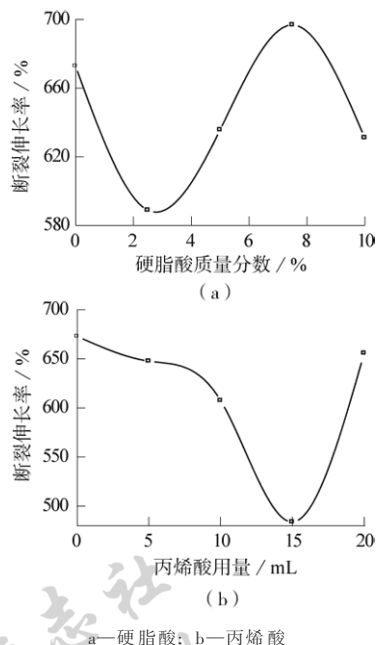


图6 分散剂含量对复合材料断裂伸长率的影响
口冲击强度提高了 95.5%。

(3) 以硬脂酸作分散剂时复合材料的综合力学性能较好。其中,硬脂酸质量分数为 7.5% 时试样的综合力学性能最优。

参考文献

- [1] Parkl Y. Magnetic properties and microstructure of cobalt nanoparticle in a polymer film [J]. Solid State Communications, 2003, 44(7): 385-389.
- [2] 曾黎明. 功能复合材料及其应用 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 1.
- [3] 陶长元, 吴玲, 杜军, 等. 磁性高分子材料的研究及应用进展 [J]. 材料导报, 2003(4): 50-53.
- [4] 袁华, 陈卢松. 聚合物基磁性功能复合材料研究进展 [J]. 玻璃钢/复合材料, 2006(6): 38-41.
- [5] Cook B A, Harringa J L. Electrical and thermal properties of Tb Dy Fe [J]. Journal of Applied Physics, 2000, 87: 776-780.
- [6] Nersessian N, Wing S, Caman G P. Magneto-thermo mechanical characterization of 1-3 type polymer-bonded terfenol-D composite [J]. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 2003, 263: 101-112.
- [7] Or S W, Nersessian N, Mcknight G P, et al. Dynamic magneto-mechanical properties of [112]-oriented Terfenol-D/epoxy 1-3 magnetostrictive particulate composites [J]. Journal of Applied Physics, 2003, 93: 8510-8512.
- [8] 祁景玉. 现在分析测试技术 [M]. 上海: 同济大学出版社, 2006: 2.
- [9] 欧玉春. 刚性粒子填充聚合物的增强增韧与界面相结构 [J]. 高分子材料科学与工程, 1998(2): 12-15.
- [10] 李样生, 刘桂华, 李璐, 等. 硬脂酸络合法制备 ZrO₂-Y₂O₃ 纳米粉 [J]. 稀土, 2002, 23(6): 17-20.

[11] 李孝三,王德禧.聚烯烃的化学结构改性[J].中国塑料,1990,4(4):18.

[12] 董炎明.高分子分析手册[M].北京:中国石化出版社,2004:6.

PREPARATION OF HDPE/ Fe_3O_4 NANOCOMPOSITE AND ITS MECHANICAL PROPERTY STUDY

Zhou Xing, Liu Yaqing, Sun Youyi, Wang Yan

(Research Center for Engineering Technology of Polymeric Composites of Shanxi Province, North University of China, Taiyuan 030051, China)

ABSTRACT High-density polyethylene(HDPE) / Fe_3O_4 nanocomposite was prepared by in-situ thermal deoxidizing and oxidizing method through extruder with FeCl_3 as the precursor. The structure of the composite was characterized, and the effects of FeCl_3 and dispersant on the mechanical properties of composite were studied. The experimental results showed that nano- Fe_3O_4 was formed and the particle size was 26 nm on average; the optimal dosage of FeCl_3 was 20%; the compressive mechanical properties of the composite was preferable when using stearic acid as dispersant.

KEYWORDS high-density polyethylene, Fe_3O_4 , nanocomposite, in-situ thermal deoxidizing and oxidating

2008 年我国树脂行业行情简析

2008 年,随着中海壳牌的投产和吉化、大庆乙烯改扩建后的正式运营,合成树脂国内供应将有一定的增加,同时下半年完成改造的兰州和茂名乙烯也将使我国合成树脂供应能力进一步增加。预计 2008 年我国合成树脂将新增聚乙烯产能 130 万 t,新增聚丙烯产能 123 万 t,新增聚氯乙烯产能 70 万 t。国内合成树脂的需求增长仍将会受到国内石化产品高价位的抑制,预计 2008 年我国五大合成树脂需求将达到 3580 万 t,其中聚乙烯约为 1100 万 t,聚丙烯为 895 万 t,聚氯乙烯为 880 万 t。

在合成树脂的品种上,通用树脂专用料的比例在目前 50% 的基础上继续增加,工程塑料及各种功能性材料的比例进一步增加,易分解、环保型再生资源的合成树脂产量会有较大增长。国内合成树脂自给率将由目前的 56% 提高到 60%。尽管国内生产能力会有较大幅度的增加,但是鉴于需求也会较快增长,再加上已有的较大缺口,国内合成树脂工业仍将维持产不足需的局面。我国塑料工业每年仍将进口 40% 的合成树脂,而进口来源将发生一些变化,聚烯烃等大宗通用产品将主要来自中东,而高端特种合成树脂从欧盟、美国、日本进口,价格继续维持高位。

虽然我国的合成树脂产业取得了一定的成绩,但目前行业内存在盲目投资、重复建设的现象。行业新建、扩建项目

较多,而国内需求增长有限,能源、成本价格却有上涨之势,再加上企业之间的相互竞价,势必给市场带来一定的负面影响。“十一五”期间,我国将新建、改扩建一批乙烯装置,形成一批百万吨级的乙烯生产基地,国内乙烯生产能力也将从目前的 800 万 t 增加到 1700 万 ~1800 万 t,净增加近千万吨,这将为我国聚烯烃工业的发展增加大量的原料。预计“十一五”期间,国内合成树脂的产量将以年均 12% 的速度增长,到 2010 年,产量有望达到 3700 万 t 吨,比“十五”期末增加约 1600 万 t。

合成树脂作为石化产业链中重要的分支,继续保持了快速增长的势头,产量和产值增长都超过了 15%。与此同时,我国合成树脂的对外依存度仍非常高,尤其是专用料、高档料依赖进口的情况更为严重。由于对外依赖度过高,我国虽然是世界上最大的合成树脂进口国,但却不能自主定价,尤其是我国无法自行生产的树脂品种,全部是国际定价,在当前国际原油价格居高不下的情况下,这些树脂产品价位也一路上扬,而国内用户只能被动接受。我国聚烯烃等合成树脂生产装置大多依赖于国外技术,虽然部分采用自有技术,但大多用于小型装置。工程塑料生产技术自我开发能力更薄弱,远未达到工业化生产水平。我国聚苯乙烯装置也是绝大多数采用国外或台湾省的技术。因此,立足自主创新、加强产品研发已经成为产业界的共识。(慧聪网)

《工程塑料应用》杂志开设“技术转让与合作”、“企业风采”栏目

为做好广大作者、读者单位最新科研成果及新产品、新技术的推广服务,《工程塑料应用》杂志和“工程塑料网”(www.epa1973.com)网站已开设“技术转让与合作”栏目,以方便买卖双方的有效交流与沟通。栏目内容可涉及科研成果及专利技术的转让,公司新产品、新技术简介等方面。另外,为了全方位宣传塑料行业精英企事业单位形象,《工程塑料应用》杂志增设“企业风采”栏目。报道内容主要是企业发展历史、企业文化、企业管理、研发创新能力、新产品发布、攻关项目介绍,人物专访等。来稿字数控制在 5000 字以内,可以附带图片。

《工程塑料应用》为中文核心期刊,是中国工程塑料工业协会会刊,国内外公开发行,屡获国家期刊奖,是中国塑料行业的权威媒体,知名度高,发行量大。可确保您发布的信息有足够的浏览量。

欢迎各有关企事业单位踊跃投稿!投稿时请加盖单位公章。具体刊登事宜请与编辑部直接联系。

地址:济南市 108 信箱杂志社(250031) 电话:0531-85878057

传真:0531-85878224 E-mail:epa@epa1973.com